View metadata, citation and similar papers at core.ac.uk
brought to you by CORE
provided by University of Zagreb Repository

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Nutricionizam

Erika Dobroslavić
7250/N

FURANI U HRANI

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Procesi pripreme hrane

Mentor: Prof. dr. sc. *Suzana Rimac Brnčić*

Zagreb, 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski sveučilišni studij Nutricionizam

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za procesno-prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Nutricionizam

Furani u hrani

***Erika Dobroslavić*, 0058208887**

Sažetak: Furan je kemijski spoj koji može biti prirodno prisutan u hrani u vrlo niskim koncentracijama, ali može nastati i prilikom toplinske obrade iz različitih izvora. Od 1995. godine nalazi se na popisu Međunarodne agencije za istraživanje raka kao vjerojatno kancerogena tvar za ljude. U ovom radu dat je pregled nastanka furana iz prekursora i to toplinskom degradacijom određenih aminokiselina, degradacijom šećera, oksidacijom polinezasićenih masnih kiselina i karotenoida te toplinskom oksidacijom askorbinske kiseline. Također su opisani čimbenici koji utječu na povećanje razine furana u hrani (pH vrijednost, redoks potencijal, vrijeme i temperatura) i na smanjenje razine furana u hrani (podgrijavanje hrane, miješanje, stajanje hrane nakon pripreme, način pripreme napitka). Najviše koncentracije furana zabilježene su u kavi, dječjoj hrani i konzerviranoj hrani.

Ključne riječi: dječja hrana, furan, kava,konzervirana hrana, toplinska obrada

Rad sadrži: 21 stranicu, 5 slika, 6 tablica, 46 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: Prof. dr.sc. Suzana Rimac Brnčić

Datum obrane: 10. rujna 2018. g.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
University undergraduate study Nutrition

Department of Food Engineering
Laboratory for Food Processes Engineering

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Nutrition

Furans in food

***Erika Dobroslavić*, 0058208887**

Abstract:

Furan is a chemical compound that can be naturally present in food in very low concentrations, but can also be formed during heat treatment from different precursors. It has been on a list defined by International Agency for Research of Cancer since 1995 as a potential human carcinogen. This paper gives a review of mechanical pathways of furan formation from precursors through degradation of amino-acids and/or sugar reduction, oxidation of polyunsaturated fatty acids and carotenoids and thermal oxidation of ascorbic acid. Factors that affect increase (pH, redox potential, time and temperature) and decrease (reheating, mixing and standing-time, beverage preparation) of furan levels in food have also been investigated. Highest concentrations of furan have been detected in coffee, baby food and canned food.

Keywords: baby food, coffee, canned food, furan, heat treatment

Thesis contains: 21 pages, 5 figures, 6 tables, 46 references

Original in: Croatian

Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: Ph D. Suzana Rimac Brnčić, Full Professor

Defence date: September 10th 2018

SADRŽAJ

1. Uvod..... 1

2. Teorijski dio..... 2

2.1. Prekursori furana u hrani..... 2

2.1.1. Nezasićene masne kiseline..... 2

2.1.2. Aminokiseline..... 2

2.1.3. Šećeri..... 3

2.1.4. Askorbinska kiselina..... 4

2.2. Čimbenici koji utječu na razinu furana u hrani..... 4

2.2.1. Čimbenici koji utječu na povećanje razine furana u hrani 6

2.2.1.1. pH vrijednost..... 6

2.2.1.2. Redoks potencijal..... 7

2.2.1.3. Vrijeme i temperatura pripreme hrane..... 7

2.2.2. Čimbenici koji utječu na smanjenje razine furana u hrani..... 9

2.2.2.1. Podgrijavanje jela..... 10

2.2.2.2. Miješanje i vrijeme stajanja..... 11

2.2.2.3. Način pripreme napitka..... 12

2.3. Toksikokinetika furana..... 14

2.3.1. Apsorpcija..... 14

2.3.1.1. Oralna izloženost..... 14

2.3.1.2. Izloženost inhalacijom..... 15

2.3.2. Distribucija..... 15

2.3.3. Metabolizam i izlučivanje..... 16

3. Zaključci..... 17

4. Popis literature..... 18

1. Uvod

Furan , C_4H_4O (Mr = 68,07 g/mol) je spoj koji nastaje u namirnicama prilikom toplinske obrade iz različitih prekursora. Nekoliko je radova (Moro i sur., 2012; Stadler, 2012; Mariotti i sur., 2013, Seok i sur., 2015; Santonicola i Mercogliano, 2016) koji su utvrdili prisutnost furana u različitoj toplinski obrađenoj hrani, a najviše razine pojavljuju se u prženoj kavi, konzerviranoj hrani, ali i hrani s niskim udjelom vlage kao što su žitarice i keksi, kao i u jelima pripremljenima kod kuće.

Kemijski gledano furan je peteročlani heterociklički spoj koji sadrži jedan kisikov atom. Njegova struktura (slika 1) rezonancijski je stabilizirana zbog delokalizacije elektrona između ugljikova i kisikova atoma. Podložan je elektrofilnoj aromatskoj supstituciji, uglavnom na α-poziciji pri čemu nastaju primjerice 2-alkilfurani (Hoydonckx i sur., 2012).

Pri 20°C furan je bezbojna tekućina gustoće 0,94 g/cm^3 s točkom tališta -85°C i točkom vrelišta 31,4°C. Pri 25°C topljivost u vodi iznosi 10 g/L, dok je u acetonu, benzenu, eteru i etanolu znatno veća (više od 100 g/L).

Slika 1. Kemijska struktura furana (Hoydonckx et al., 2012)

Furan se industrijski proizvodi dekarbonizacijom furfurala Pd katalizom ili djelomičnom oksidacijom 1,3-butadiena te se koristi kao intermedijer u proizvodnji farmaceutika, poljoprivrednih kemikalija, lakova, stabilizatora ili kao otapalo za smolu (IARC, 1995; Hoydonckx i sur., 2012).

Iako je prisutnost furana u hrani poznata godinama (Maga, 1979), interes za ovim spojem i čimbenicima koji utječu na njegovo nastajanje povećao se nakon 1995. godine kada je klasificiran kao potencijalni kancerogen za ljude, nakon što je dokazano da je kancerogen za štakore i miševe (IARC, 1995).

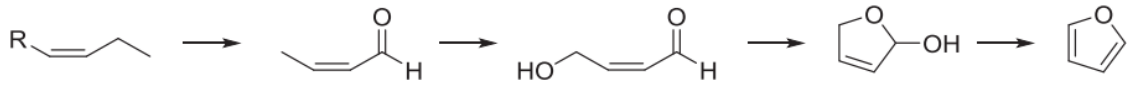
2. Teorijski dio

2.1. Prekursori furana u hrani

U literaturi postoje mnogi predloženi reakcijski putevi nastanka furana, a glavni prekursori u namirnicama su nezasićene masne kiseline, šećeri (sami ili u kombinaciji s aminokiselinama), askorbinska kiselina, aminokiseline i karotenoidi (Palmers i sur., 2016).

2.1.1. Nezasićene masne kiseline

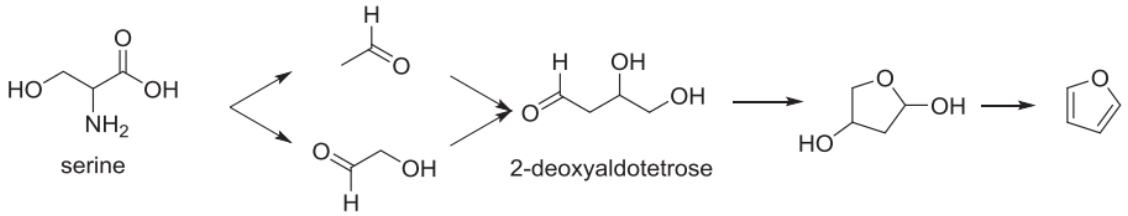
Nastajanje furana iz nezasićenih masnih kiselina (slika 2) i karotenoida potječe od 4-hidroksi-alk-2-enala, prvenstveno 4-hidroksi-but-2-enala, koji nastaje oksidacijom but-2-enala koji može biti produkt oksidacije polinezasićenih omega-3 masnih kiselina (Owczarek-Fendor i sur., 2010b).



Slika 2. Kemijski put nastanka furana iz polinezasićenih lipida (prilagođeno iz Perez Locas i Yaylayan, 2004; Owczarek-Fendor i sur., 2010b)

2.1.2. Aminokiseline

Prilikom degradacije serina i cisteina uslijed povišenja temperature dolazi do formacije furana (Perez Locas i Yaylayan, 2004). Kemijski put nastanka furana iz serina uključuje formaciju acetaldehida i glikolaldehida koji su skloni aldolnoj kondenzaciji nakon koje nastaje 2-deoksialdoltetroza čijom ciklizacijom i dehidratacijom nastaje furan (slika 3). Sličan mehanizam slijedi i cistein.

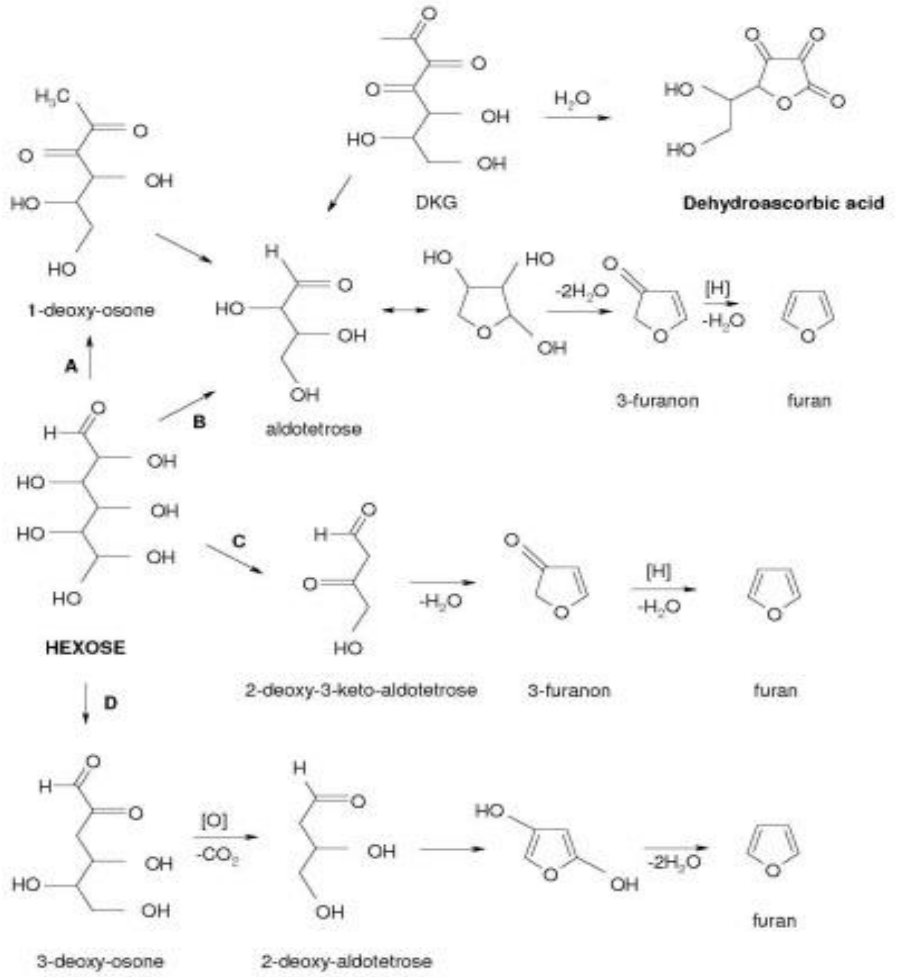


Slika 3. Shematski prikaz reakcija dobivanja furana iz serina (prilagođeno iz Perez Locas i Yaylayan, 2004; Limacher i sur., 2008)

Ostale aminokiseline također mogu sudjelovati u reakcijama nastanka furana. Aspartat, alanin i treonin mogu degradirati u acetaldehid, za što im je potreban vanjski izvor glikolaldehida (šećeri) kako bi nastao intermedijer 2-deoksialdoltetroza (Perez Locas i Yaylayan, 2004).

2.1.3. Šećeri

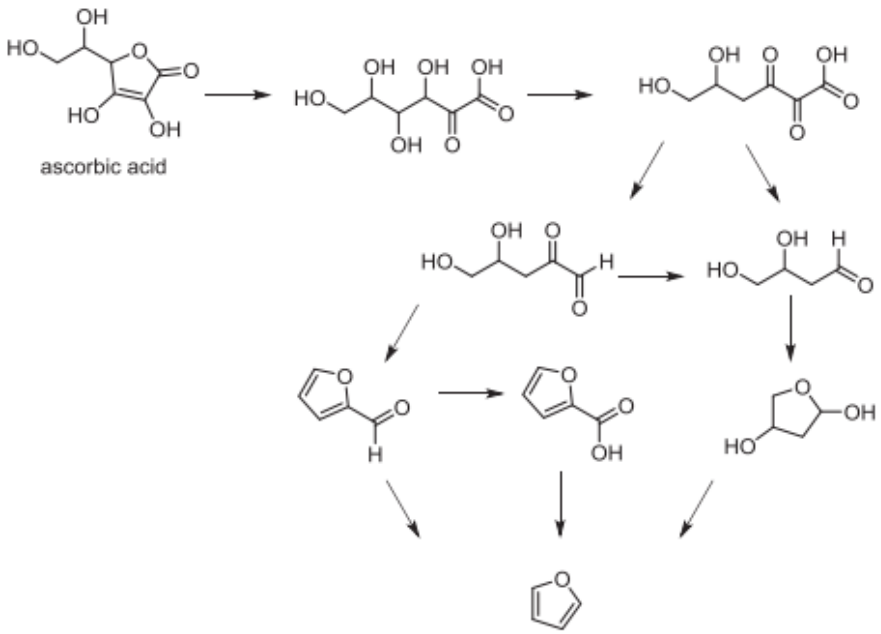
Mehanizam nastajanja furana iz aminokiselina uključuje reakcije sa šećerima (Maillardove reakcije), ali i sami šećeri imaju mogućnost formiranja furana različitim mehanizmima koji uključuju rekombinaciju produkata fragmentacije šećera. U vodenim otopinama otprilike 50% furana nastaje rekombinacijom fragmenata šećera (Limacher i sur., 2008). Postoje četiri kemijska puta degradacije (uglavnom gubitak C1 i C2 ugljikovih atoma) heksoza (slika 4) koji vode do formacije derivata aldotetroze čija kasnija ciklizacija vodi do nastanka furana (Perez Locas i Yaylayan, 2004). Pentoze također mogu generirati furan, češće u prisutnosti aminokiselina, ili dehidratacijom hidroksilne skupine na C3 atomu (Weenen,1998).



Slika 4. Shematski prikaz reakcija dobivanja furana iz heksoza (Perez Locas i Yaylayan, 2004)

2.1.4. Askorbinska kiselina

Kemijske reakcije nastajanja furana iz askorbinske kiseline započinju hidrolitičkim otvaranjem prstena askorbinske kiseline i eliminacijom vode čime se formira 4-deoksiaskorbinska kiselina iz koje može nastati 2-deoksialdoltetroza ili, alternativno, 2-furfural koji je prekursor furana (Limacher i sur., 2007). (slika 5)



Slika 5. Shematski prikaz reakcija dobivanja furana iz askorbinske kiseline (Limacher et al., 2007)

2.2. Čimbenici koji utječu na razinu furana u hrani

Europska agencija za sigurnost hrane (EFSA, engl. European Food Safety Authority) prikuplja podatke iz zemalja članica Europske unije (EU) o koncentracijama furana u različitim prehrambenim proizvodima. U tablici 1 (EFSA, 2011) prikazane su koncentracije furana u različitim proizvodima detektirane tijekom praćenja rezultata istraživanja od 2004.-2010. godine. Vidljivo je kako je najveća koncentracija dominantno zabilježena u kavi, i to najviše u prženom zrnu. Zanimljivo je da je u napitku od kave koncentracija znatno manja nego u samom uzorku kave.

Tablica 1. Koncentracije furana u različitoj hrani (EFSA, 2011)

Proizvod	Broj uzoraka	Koncentracija furana ng/g
Kava, instant	109	394
Kava, prženo zrno	30	3660
Kava, pržena mljevena	110	1936
Napitak od kave	89	42 – 45
Dječja hrana	1617	31 – 35
Proizvodi od žitarica	190	15 - 18
Juhe	270	23 - 24
Kakao	14	9 - 10
Proizvodi od soje	15	6,7
Povrće	192	6,9 – 9,6
Čaj	22	1 – 1,7
Vino i likeri	20	1,3
Osvježavajuća bezalkoholna pića	18	0,8 – 1,2
Biljne masti	13	1,5 – 1,7

2.2.1. Čimbenici koji utječu na povećanje razine furana u hrani

U prethodnom tekstu navedeni su prekursori iz kojih furan nastaje te prikazani pojednostavljenim modelima gdje je izostavljena kompleksnost realnih uvjeta u hrani gdje je istovremeno prisutno više prekursora čiji kemijski putevi mogu ometati jedni druge. Isto tako, čini se da i interakcija s drugim sastojcima hrane koje nisu prekursori (npr. škrob) može utjecati na količinu nastalog furana (Owczarek-Fendor i sur., 2010a). Jedan dio studija istraživao je specifičnu ulogu određenih prekursora u realnim uvjetima u hrani za što su bili potrebni prekursori označeni stabilnim izotopima. Takva istraživanja otkrila su kako uloga nekih prekursora može biti znatno precijenjena. Limacher i suradnici (2008) utvrdili su da je u pireu od tikve samo 21% nastalog furana poteklo od dostupnih šećera, dok je ostalih 79% vjerojatno poteklo od lipida, iako ovaj kemijski put uopće nije bio uzet u obzir.

2.2.1.1. pH vrijednost

Utjecaj pH vrijednosti različito može utjecati na nastajanje furana, a to ovisi o vrsti prekursora. Većina studija koje su proučavale utjecaj pH vrijednosti koristile su fosfatni pufer za stabilizaciju pH tijekom provođenja pokusa. Fan i suradnici (2008) te Huang i suradnici (2011) utvrdili su da fosfatni ioni utječu na povećanje nastale količine furana. U stvarnim uvjetima u hrani, kompleksnost je još veća, jer pH vrijednost može imati indirektni utjecaj na količinu nastalog furana kroz interakciju s proteinima, ionima metala i staničnim strukturama. Zbog toga je rezultate potrebno promatrati sa zadrškom jer je pitanje koliko odražavaju stvaran utjecaj.

Limacher i suradnici (2008) istraživali su utjecaj pH vrijednosti na nastajanje furana na modelnim sustavima, među ostalim i u različitim šećerima prilikom kuhanja pod visokim tlakom (121°C, 25 min). U tablici 2 može se vidjeti kako su u kiselim uvjetima šećeri manje učinkoviti prekursori u odnosu na neutralne uvjete. Ovakve rezultate potvrdili su i Owczarek-Fendor i suradnici (2012).

Tablica 2. Utjecaj pH vrijednosti na količinu furana nastalu iz šećera (Limacher i sur., 2008)

Šećer	**Količine furana (μmol/mol)**	
	pH =7	pH=4
Glukoza	2,05	<0,1
Fruktoza	7,59	0,1
Arabinoza	17,3	0,42

Askorbinskoj kiselini kao prekursoru pogoduju kiseli uvjeti (Limacher i sur., 2007; Owczarek-Fendor i sur., 2010a).

Reakcija nastanka furana iz masnih kiselina je reakcija inducirana slobodnim radikalima i pH rijetko može utjecati na nju. Fan i suradnici (2008) i Shen i suradnici (2015) promatrali su uvjete nastanka furana u emulzijama linolne i linolenske kiseline pri pH 6-7 u usporedbi s nižim (pH 3 i 4,55) ili višim (pH 8,68) pH vrijednostima. Zaključili su kako kiseli ili alkalni uvjeti mogu smanjiti oksidaciju polinezasićenih masnih kiselina te stoga smanjiti i količinu nastalog furana.

2.2.1.2. Redoks potencijal

Redoks potencijal važan je parametar koji utječe na nastajanje furana. Korištenje antioksidansa u istraživanjima modela smanjuje lipidnu peroksidaciju i nastajanja furana, dok prisutnost metalnih iona – prooksidansa ima suprotan učinak (Becalski i Seaman, 2005). Smanjenje dostupne količine kisika u namirnicama (npr. pire krumpir obogaćen askorbinskom kiselinom, polinezasićenim masnim kiselinama i fruktozom) (Palmers i sur., 2016) ili na modelima (Märk i sur., 2006) rezultiralo je manjom razinom furana u hrani.

2.2.1.3. Vrijeme i temperatura pripreme i proizvodnje hrane

Vrijeme i temperatura pripreme i proizvodnje hrane također su bitni čimbenici koji utječu na razine furana u hrani, pa je tako dokazano da sterilizacija hrane općenito rezultira višim razinama furana u odnosu na pasterizaciju (Fan i sur., 2008). Sterilizacija u suhim uvjetima također rezultira višim razinama furana (Limacher i sur., 2007, 2008). U skladu s ovim je i činjenica da su najviše razine furana detektirane u prženoj kavi pri visokim temperaturama (EFSA, 2010). Razine furana u kavi povećavaju se sa stupnjem prženja (Guenther i sur., 2010; Altaki i sur., 2011; Arisseto i sur., 2011) što se povezuje s povišenjem temperature. Primjer toga može se jasno vidjeti u tablici 3 gdje su prikazane koncentracije furana u napitcima pripremljenim u espresso aparatima nakon prženja kave tijekom šest minuta pri različitim temperaturama, a stupanj prženja praćen je određivanjem boje (Altaki i sur., 2011).

Tablica 3. Utjecaj temperature prženja zrna na razinu furana u napitcima od kave (Altaki i sur., 2011)

Temperatura °C	**Stupanj prženja (100=bijelo, 0= crno)**	**Koncentracija furana * ng/mL**
140	47,4	22 ± 2
170	39,98	53 ± 3
200	23,16	138 ± 8

*n (broj uzoraka)=3

U drugom tipu pokusa, kave pržene do istog stupnja, ali u drugačijem odnosu vrijeme-temperatura (sporo prženje na niskoj temperaturi: 140°C, 20 minuta; umjereno brzo prženje na umjereno visokoj temperaturi: 170°C, 12 minuta; brzo prženje na visokoj temperaturi: 200°C, 6 minuta) pokazivale su drugačije vrijednosti koncentracija furana, gdje su najviše razine zabilježene pri brzom prženju pri visokoj temperaturi (Altaki i sur., 2011).

Prilikom dubokog prženja namirnica isti takav odnos vrijeme-temperatura utječe na razinu furana. Tehničko sveučilište u Danskoj (DTU) (2009) proučavalo je razine furana u čipsu prilikom dubokog prženja s različitim odnosima vrijeme-temperatura. Nije primijećena razlika između razine furana u čipsu pri temperaturi prženja od 160°C tijekom šest minuta i temperaturi od 175°C tijekom četiri minute. Više razine furana primijećene su u čipsu prženom pri temperaturi od 190°C tijekom tri minute. U slučaju tosta, proučavali su utjecaj produljenja vremena tostiranja na istoj temperaturi pri čemu se razina furana povisila s produljenjem vremena proporcionalno sa stupnjem posmeđivanja.

Crews (2009) istraživao je razine furana u jelima pripremljenim kod kuće prije i nakon toplinske obrade. U tablici 4 nalaze se podaci za jela pečena u predgrijanoj pećnici na 190-220°C gdje je vidljivo kako su razine furana porasle nakon pečenja, a najveći porast je primijećen kod zaleđene pizze, dok je među ostalim namirnicama manja razlika.

Tablica 4. Razine furana u jelima prije i poslije pečenja (Crews, 2009)

Jelo	Koncentracija furana µg/kg	
	Sirovo / prilikom kupovine	**Nakon pečenja**
Djelomično pečeni kruh	< 3 (n* = 1)	7 (3–11) (n = 4)
Keksi	< 3 (n = 1)	7 (5–9) (n = 4)
Ohlađena pizza	< 3 (n = 1)	4 (< 3–6) (n = 4)
Zaleđena pizza	3 (n = 1)	19 (10–27) (n = 4)
Piletina u krušnim mrvicama	< 3 (n = 1)	7 (6–8) (n = 4)
Povrće u krušnim mrvicama	< 3 (n = 1)	6 (4–9) (n = 5)
Riba u krušnim mrvicama	< 3 (n = 1)	5 (4–5) (n = 5)
Čips	3 (n = 1)	(< 3–3) (n = 4)

* n= broj uzoraka

U vodenim otopinama pri temperaturama 90-100°C smatra se da je nastajanje furana ograničeno jer su te temperature preniske (Fan et al., 2008; Owczarek-Fendor i sur., 2010a). Dokazano je međutim da se pri temperaturi skladištenja od 35°C u toplinski obrađenim voćnim sokovima formirao furan (Palmers i sur, 2015a,b). Smatra se da se prekursori nastali tijekom toplinske obrade ili skladištenja te se tijekom dugotrajnog skladištenja pretvaraju u furan bez djelovanja povišene temperature.

2.2.2. Čimbenici koji utječu na smanjenje razina furana u hrani

Za očekivati je kako će se koncentracije furana zbog njegove niske točke vrelišta smanjivati povišenjem temperatura obrade namirnica. Isparavanje furana uvelike ovisi o sastavu namirnice (Van Lancker i sur., 2009). Zadržavanje furana može se objasniti njegovom

interakcijom sa drugim sastojcima hrane kao što su lipidi i neke molekule niske molekulske mase (Van Lancker i sur., 2009).

2.2.2.1. Podgrijavanje jela

S obzirom na isparljivost furana, različite su studije istraživale isparavanje furana na uzorcima nakon podgrijavanja i skladištenja u odnosu na uzorke prije upotrebe (Kim i sur., 2009; Fromberg i sur., 2014; Palmers i sur., 2015a).

Tablica 5 prikazuje pregled koncentracije furana u komercijalno obrađenoj hrani za novorođenčad i malu djecu iz istraživanja Altaki i suradnika (2017), prije i nakon podgrijavanja u kućanstvima. U rezultatima je vidljivo kako su koncentracije furana nakon podgrijavanja varirale iako je korišten isti način podgrijavanja (u mikrovalnoj pećnici), ali u manjoj mjeri nego između dva različita načina podgrijavanja (u mikrovalnoj pećnici i u kupelji s vrućom vodom). Iz toga se može zaključiti kako utjecaj načina podgrijavanja komercijalno obrađene hrane uvelike ovisi o navikama potrošača odnosno njihovom odabiru načina podgrijavanja te uslijed toga nije u potpunosti predvidljiv.

Tablica 5. Utjecaj načina podgrijavanja hrane na razinu furana (Altaki i sur., 2017)

Jelo n(broj uzoraka)=3	**Koncentracija µg/kg**		**Faktor redukcije**
	Prije podgrijavanja	**Nakon podgrijavanja**	
Mješavina povrća	7,3 ± 0,6	6,0 ± 0,3 * 5,2 ± 0,2 * 4,0 ± 0,2 **	1,2 1,4 1,8
Krema od povrća s tjesteninom	29 ± 1	25 ± 1 * 22 ± 1 * 17 ± 1 **	1,2 1,3 1,7
Pileći paprikaš s povrćem	38 ± 2	32 ± 2 * 25 ± 2 * 18 ± 1 **	1,2 1,5 2,1
Piletina s rižom	16 ± 1	15 ± 1 * 13 ± 1 * 10 ± 1 **	1,1 1,2 1,6

Grašak sa svinjetinom	53 ± 3	60 ± 3 * 41 ± 2 * 32 ± 1 **	0,9 1,3 1,7
Svinjetina s tjesteninom i povrćem	49 ± 2	46 ± 2 * 32 ± 3 * 23 ± 2 **	1,1 1,5 2,1
Govedina s rižom	44 ± 3	46 ± 2 * 34 ± 2 * 25 ± 2 **	1,0 1,3 1,8
Jardinière govedina	51 ± 3	56 ± 2 * 41 ± 2 * 35 ± 2 **	0,9 1,2 1,5
Janjeći paprikaš s krumpirom	34 ± 2	37 ± 2 * 25 ± 2 * 22 ± 2 **	0,9 1,4 1,5
Janjeći paprikaš s mahunama	43 ± 2	36 ± 3 * 30 ± 1 * 23 ± 1 **	1,2 1,4 1,9
Grdobina s krumpirom	84 ± 4	85 ± 1 * 65 ± 3 * 45 ± 3 **	1,0 1,3 1,9
Oslić s rižom	69 ± 3	76 ± 2 * 55 ± 2 * 45 ± 2 **	0,9 1,3 1,5

* podgrijavano u mikrovalnoj bez poklopca; ** podgrijavano u kupelji s vrućom vodom bez poklopca

2.2.2.2. Miješanje i vrijeme stajanja

Nekoliko je istraživanja koja su proučavala utjecaj miješanja i vremena stajanja na razine furana u namirnicama. Miješanje je rezultiralo smanjenom koncentracijom furana, dok je vrijeme stajanja imalo različit utjecaj. U istraživanju Mesias i Morales (2014), stajanje kave u vrućoj vodi tijekom 5 minuta bez miješanja rezultiralo je gubitkom od 74%, stajanje 5 minuta uz miješanje 30 sekundi rezultiralo je gubitkom od 64%. Miješanje tijekom 5 minuta rezultiralo

je gubitkom od 94%, a kava čuvana 8 sati u zatvorenoj termo boci imala je 98% manje furana. Trend smanjenja razine furana tijekom stajanja slijedili su i rezultati istraživanja Kim i suradnika (2009) kao i i Becalski i suradnika (2016). Roberts i suradnici (2008) nisu primijetili razlike u razini furana u hrani koja se sastoji od više sastojaka (npr. Juha s tjesteninom) prilikom stajanja, međutim miješanjem uz stajanje je došlo do smanjenja razine furana. Altaki i suradnici (2017) zabilježili su gubitke od 22-47% u dječjoj hrani nakon stajanja 5 minuta.

2.2.2.3. Način pripreme napitka

Kod pripreme napitaka, razine furana smanjuju se zbog više različitih čimbenika, a to su razrijeđenje, isparavanje i djelomične ekstrakcija. Guenther i suradnici (2010) procijenili su smanjenje razine furana neovisno o razrijeđenju za svaki korak proizvodnje pržene kave: mljevenje (40%), otplinjavanje (10%), skladištenje (0% ako je pakiranje zatvoreno, 25% nakon otvaranja), miješanje s vrućom vodom (55%) i vrijeme stajanja – vrijeme između pripreme napitka i konzumacije (10-35%). Kuballa i suradnici (2005) istraživali su utjecaj pripreme napitka kave za različite vrste kave na koncentraciju furana, a rezultati su prikazani u tablici 6 iz rezultata je vidljivo kako koncentracija pripremom napitka znatno pada zbog razrijeđenja. Najveće smanjenje koncentracije zabilježeno je kod filter kave iz uređaja pripremljene iz zrna kave, a najmanja u espresso napitku iz mljevene kave. Budući da espresso način pripremanja ima i najmanje razrijeđenje to je bilo i očekivano. Instant kava najrazrijeđenija je, ali ukupno smanjenje nije bilo veće u odnosu na filter kavu, jer se filtriranjem vjerojatno gubi određena količina koja preostane u talogu.

Tablica 6. Utjecaj načina pripreme kave na koncentracije furana (Kuballa i sur., 2005)

Tip kave	Masa kave (g)	Volumen napitka (mL)	Koncentracija µg/kg		x	y	z
			Kruti dio	Napitak			
Mljevena kava							
Espresso, n=7	5	75	1490 – 2020	28–60	15	1,7–4,3	26,1–64,3
Filter kava, n=15	40	850	790 – 3390	8–66	21,3	1,1 – 8,9	23,3 – 190
Zrna kave							
Espresso, n=6	10	150	3510–6100	57–115	15	2,1–6,2	30,8–93,7
Filter kava (uređaj), n=5	40	850	3600–6100	9–33	21,3	5,1–23,9	109,1–508,3
Filter kava (ručno), n=5	40	850	3600–6100	17–24	21,3	8,1–14	171,4–296,7
Instant kava							
Instant kava, n=7	10	500	240–2200	13–25	50	0,8–3,1	41,8–157,1

n= broj uzoraka; x= faktor razrijeđenja; y=faktor gubitka; z= ukupni faktor redukcije

2.3. Toksikokinetika furana

Furan u organizam može dospijeti putem respiratornog (inhalacijom), ili probavnog sustava (konzumacijom hrane). Nakon ulaska furana u organizam, praćenjem njegovog kretanja u tijelu mogu se dobiti informacije o načinu njegovog dospijeća na mjesto djelovanja. U toksikologiji uobičajeni akronim ADME(T) kojeg je definirao Nelson (1961) predstavlja procese kojima tvar podliježe od unosa u organizam do eliminacije iz organizma. Odnosi se na apsorpciju (Absorption), raspodjelu ili distribuciju (Distribution), metabolizam - biotransformacije u manje toksične ili toksičnije metabolite (Metabolism), izlučivanje ili ekskreciju (Excretion), i odgovora (reakcije, mehanizma toksičnog učinka) organizma na toksikant (Toxicity). Kinetika furana proučavana je na glodavcima, kulturama hepatocita, subcelularnim frakcijama te na različitim modelima. Zbog nestabilnosti furana na sobnim temperaturama, u nekim istraživanjima je moglo doći do izmijenjenih ishoda uslijed gubitaka prilikom pripreme uzoraka (EFSA, 2017).

2.3.1. Apsorpcija

Furan se brzo i lako apsorbira putem crijeva, pluća pa čak i kože, ali se, također, brzo izbacuje iz organizma. Zbog svoje niske polarnosti, lako prolazi membrane. Tijekom 24 h izbaci se i do 84% unesenoga furana i to putem urina, fecesa i disanjem. Kod češće izloženosti, nakuplja se u jetri.

2.3.1.1. Oralna izloženost

U istraživanju na F344 muškim štakorima kojeg su proveli Burka i suradnici (1991), izotopom označeni [^{14}C] furan visoke kemijske čistoće (≥ 99%) u koncentraciji 8 mg/kg TM se brzo apsorbirao iz gastrointestinalnog trakta u količini od najmanje 80%. Ova se procjena temelji na razini izlučivanja u izdahnutom zraku i urinu te retenciji u tkivima 24 sata nakon izloženosti. Na temelju dobivenih podataka može se reći kako je apsorpcija furana u probavnom sustavu visoka.

2.3.1.2. Izloženost inhalacijom

U istraživanju na psima koje su proveli Egle i Gochberg (1979), 95% udahnutog furana je zadržano u tijelu. Razina se smanjila na 91% kada je povećana brzina disanja. Retencija i koncentracija furana u udahnutom zraku su, po njihovim rezultatima obrnuto proporcionalne. EFSA (2017) je na temelju ovih podataka zaključila da razlike u stupnju udisaja ili koncentraciji furana nemaju biološku važnost, budući da je apsorpcija gotovo potpuna.

2.3.2. Distribucija

Churchwell i suradnici (2015) proveli su *in-vivo* istraživanje kinetike furana u krvi i jetri na miševima tijekom 8 sati nakon izloženosti jednokratnoj oralnoj dozi 0,92 mg (= 13,5 μmol) neoznačenog furana/ kg TM. Najviše koncentracije u krvi (63 pmol/mL) zabilježene su nakon 15 minuta od uzimanja doze. U jetri je najviša koncentracija (547 pmol/g tkiva) zabilježena 30 minuta nakon uzimanja doze. Prilikom praćenja koncentracija, razine u jetri bile su otprilike 6 puta više nego u krvi. Međutim, koncentracije u jetri varirale su među jedinkama. Nakon 8 sati, koncentracije furana u krvi i jetri bile su ispod granica detekcije (LOD: ~ 0,75 pmol/mL krvi i ~ 1 pmol/g tkiva u jetri).

U istraživanju Burka i suradnika (1991) promatrana je distribucija apsorbiranog [^{14}C] furana tijekom 24 sata. Raspodjela u tkivima u odnosu na dozu bila je: jetra 13%, bubrezi 0,45%, debelo crijevo 0,13%, tanko crijevo 0,15%, želudac s potrbušnicom 0,09%, krv 0,42% i pluća 0,02%. Ukupna distribucija u ovim tkivima bila je oko 15% unesene doze nakon 24 sata. Ostala tkiva sadržavala su još otprilike 4% furana iz početne doze. Sedam dana nakon unosa, udio furana se gotovo spustio do razine detekcije (LOD). U ponovljenoj studiji gdje je kroz osam dana svakodnevno davana jednaka količina furana, 24 sata nakon posljednje doze koncentracije u jetri bile su četiri puta više u odnosu na pokus s jednokratnom dozom, a u krvi i bubrezima sedam puta više. Furan iz krvi nije mogao biti ekstrahiran, a iz jetre je uspješno ekstrahirano samo 20%, dok furan nije detektiran u ovoj frakciji. Iz ovih podataka može se zaključiti kako se furan u organizmu nakon unosa prenosi kroz organizam i zadržava neko vrijeme u tom obliku. Zadržane koncentracije veće su što je period izloženosti dulji.

2.3.3. Metabolizam i izlučivanje

Oralna doza [^{14}C] označenog furana u istraživanju Burka i suradnika (1991) rezultirala je eliminacijom 26% doze u obliku ugljikova dioksida. 10% doze nije moglo biti ekstrahirano iz tkiva jetre (proteini; DNA), a 20% je eliminirano u obliku urinarnih metabolita. Prema autorima, ugljikov dioksid formirao se nakon oksidacijskog otvaranja prstena u furanu. Autori su pretpostavili da se furan može pretvoriti u reaktivni intermedijer, dialdehid BDA, koji se daljnjim metabolizmom može prevesti u ugljikov dioksid koji se zatim izlučuje.

BDA (cis-2-buten-1,4-dial) je reaktivni α,β-nezasićeni dialdehid čiji je nastanak potvrđen u kasnijim studijama na jetrenim mikrosomima štakora pomoću hvatačkog sredstva (Chen i sur., 1995). Nastaje oksidacijom jedne od dvostrukih veza u furanu, moguće preko epoksida kao intermedijera, nakon čega slijedi spontana pregradnja i otvaranje prstena. Reaktivan je prema komponentama tkiva kao što su slobodne aminokiseline i proteini (Burka i sur., 1991) te može formirati adukte sa slobodnim nukleozidima (Byrns, 2002). Ovo je važno zbog potencijalne toksičnosti i genotoksičnosti za organizam (EFSA, 2017).

3. Zaključci

1. Furan je kemijski spoj koji može biti prirodno prisutan u hrani u vrlo niskim koncentracijama.

2. Furan može nastati i prilikom toplinske obrade iz različitih izvora različitim mehanizmima iz aminokiselina, nezasićenih masnih kiselina, karotenoida, šećera i askorbinske kiseline.

3. Furan se lako i brzo apsorbira u probavnom sustavu, a unutar 24 h većina metabolita se izbaci i to putem urina, fecesa i disanjem.

4. Furan je klasificiran kao vjerojatno kancerogena tvar za ljude.

5. Najviše koncentracije furana zabilježene su u kavi, dječjoj hrani i konzerviranoj hrani.

6. Čimbenici koji utječu na povećanje razina furana u hrani su pH vrijednost, redoks potencijal te vrijeme i temperatura pripreme hrane.

7. Čimbenici koji utječu na smanjenje razina furana u hrani su podgrijavanje jela, miješanje i vrijeme stajanja nakon pripreme te način pripreme napitaka.

4. Popis literature

Altaki M. S., Santos F. J., Galceran M. T. (2011) Occurence of furan in coffee from Spanish market: contribution of brewing and roasting. *Food Chemistry* **126**: 1527-1532.

Altaki M. S., Santos F. J., Puignou L., Galceran M. T. (2017) Furan in commercial baby foods from the Spanish market: estimation of daily intake and risk assessment. *Food Additives and Contaminants: Part A* **34**: 1-12.

Arisseto A. P., Vicente E., Ueno M. S., Amelia S., Tfouni V., Toledo M. C. D. (2011) Furan levels in coffe as influenced by species, roast degree, and brewing procedures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **59**: 3118-3124.

Becalski A., Seaman S. (2005) Furan precursors in food: a model study and development of a simple headspace method for determination of furan. *Journal of AOAC International* **88**: 102-106.

Becalski A., Halldorson T., Hayward S., Roscoe V. (2016) Furan, 2-methylfuran and 3-methylfuran in cofee on the Canadian market. *Journal of Food Composition and Analysis* **47**: 113-119.

Burka L. T., Washburn K. D., Irwin R. D. (1991) Disposition of [^{14}C]furan in the male 344 rat. *Journal of Toxicology and Environmental Health* **34**: 245-257.

Byrns M. C., Predecki D P., Peterson L. A. (2002) Characterization of nucleoside adducts of cis-2-butene-1,4-dial, a reactive metabolite of furan. *Chemical Research in Toxicology* **15**: 373–379.

Chen L. J., Hecht S. S., Peterson L. A. (1995) Identification of cis-2-butene-1,4-dial as a microsomal metabolite of furan. *Chemical Research in Toxicology* **8**: 903-906.

Churchwell M I., Scheri R. C., Von Tungeln L. S., da Costa G. G., Beland F. A., Doerge D. R. (2015) Evaluation of serum and liver toxicokinetics for furan and liver DNA adduct formation in male Fischer 344 rats. *Food and Chemical Toxicology* **86**: 1-8.

Crews C. (2009) Consumer exposure to furan from heat-processed foods and kitchen air. *EFSA Supporting Publication 2009* **6**(9): EN-30, 65.

DTU (Technical University of Denmark) (2009) Furan in heat processed food products including home coked food products and ready-to-eat products. Scientific report submitted to EFSA. *EFSA Supporting Publication 2009* **7**(9): EN-1, 49.

EFSA (European Food Safety Authority) Update on furan levels in food from monitoring years 2004-2010 and exposure accessment. (2011) *EFSA Journal* **9**: 2347.

EFSA (European Food Safety Authority) (2010) Update of results on the monitoring of furan levels in food. *EFSA Journal* **8**(7): 1702.

EFSA (European Food Safety Authority) (2017) Risks for public health related to the presence of furan and methylfurans in food. *EFSA Journal* **15**(10): 5005-5147.

Egle J. L. Jr., Gochberg B. J. (1979) Retention of inhaled 2-methylfuran and 2,5-dimethylfuran. *American Industrial Hygiene Association Journal* **40**(10): 866-869.

Fan X., Huang L., Sokorai K. J. B. (2008) Factors Affecting Thermally Induced Furan Formation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **56**: 9490-9494.

Fromberg A., Mariotti M. S., Pedreschi F., Fagt S., Granby K. (2014) Furan and alkylated furans in heat processed food, including home cooked products. *Czech Journal of Food Sciences* **32**: 443-448.

Guenther H., Hoenicke K., Biesterveld S., Gerhard-Rieben E., Lantz I. (2010) Furan in coffee: pilot studies on formation during roasting and losses during production steps and consumer handling. *Food Additives and Contaminants: Part A* **27**: 283-290.

Hoydonckx H. E., Van Rhijn W., De Vos D. E., Jacobs P. A. (2012) Furfural and derivatives. U: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Elvers B., ur., John Wiley and Sons, Inc. str. 285-313.

Huang X. S., Duan H. Y., Barringer S. A. (2011) Effects of buffer and temperature on formation of furan, acetic acid and formic acid from carbohydrate model systems. *LWT-Food Science and Technology* **44**: 1761- 1765.

IARC (International Agency for Research on Cancer) (1995) Furan. *IARC monographs* **63**: 393-407.

Kim T. K., Lee Y. K., Park Y. S., Lee K. G. (2009) Effect of cooking or handling conditions on the furan levels of processed foods. *Food Additives and Contaminants: Part A* **26**: 767-775.

Kuballa T., Stier S., Strichow N. (2005) Furan in kaffee und kaffeegetränken. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* **101**: 229-235.

Limacher A., Kerler J., Conde-Petit B., Blank I. (2007) Formation of furan and methylfuran from ascorbic acid in model systems and food. *Food Additives and Contaminants* **26**: 122-135.

Limacher A., Kerler J., Davidek T., Schmalzried F., Blank I. (2008) Formation of furan and methylfuran by Maillard-type reactions in model systems and food. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **56**: 3639-3647.

Maga J.A. (1979): Furan in foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **11**: 35–400.

Mariotti M. S., Granby K., Rozowski J., Pedreschi F. (2013) Furan: a critical heat induced dietary contaminant. *Food and Function* **4**: 1001-1015.

Märk J., Pollen P., Lindlinger C., Blank I., Märk T. (2006) Quantitation of furan and methylfuran formed in different precursor systems by proton transfer reaction mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **54**: 2786-2793.

Mesias M., Morales F. J. (2014) Reliable estimation of dietary exposure to furan from coffee: an automatic vending machine as a case study. *Food Research International* **61**: 257-263.

Moro S., Chapman J. K., Wegener J-W., Hamberger C., Dekant W., Mally A. (2012) Furan in heat-treated foods: formation, exposure, toxicity, and aspects of risk assesment. *Molecular Nutrition and Food Research* **56**: 1197-1211.

Nelson E. (1961) Kinetics of drug apsorption, distribution, metabolism and excretion. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **50**: 181-192.

Owczarek-Fendor A., De Meuleaner B., Scholl G., Adams A., Van Lancker F., Yogendrarajah P., Eppe G., De Pauw E., Scippo M. L., De Kimpe N. (2010a) Furan formation from vitamin C in a starch-based model system: influence of the reaction conditions. *Food Chemistry* **121**: 1163-1170.

Owczarek-Fendor A., De Meuleaner B., Scholl G., Adams A., Van Lancker F., Yogendrarajah P., Uytterhoeven V., Eppe G., De Pauw E., Scippo M. L., De Kimpe N. (2010b) Importance of fat oxidation in starch-based emulsions in the generation of the process contaminant furan. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **58**: 9579-9586.

Owczarek-Fendor A., De Meuleaner B., Scholl G., Adams A., Van Lancker F., Eppe G., De Pauw E., Scippo M. L., De Kimpe N. (2012) Furan formation in starch-based model systems containing carbohydrates in combination with proteins, ascorbic acis and lipids. *Food Chemistry* **133**: 816-821.

Palmers S., Grauwet T., Buve C., Van de Vondel L., Kebede B. T., Hendrickx M. E., Van Loey A. (2015a) Furan formation during storage and reheeating of sterilised vegetable purees. *Food Additives and Contaminants: Part A* **32**: 161-169.

Palmers S., Grauwet T., Celus M., Wibowo S., Kebede B. T., Hendrickx M. E., Van Loey A. (2015b) A kinetic study of furan formation during storage of shelf-stable fruit juices. *Journal of Food Engineering* **165**: 74-81.

Palmers S., Grauwet T., Vanden Avenne L., Vergaeghe T., Kebde B. T., Hendrickx M. E., Van Loey A. (2016) Effect of oxygen availability and pH on the furan concentration formed during thermal preservation of plant-based foods. *Food Additives and Contaminants: Part A* **33**: 612-622.

Perez Locas C., Yaylayan V. A. (2004) Origin and mehanistic pathways of formation of the parent furan – a food toxicant. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **52**: 6830-6836.

Roberts D., Crews C., Grundy H., Mills C., Matthews W. (2008) Effect of consumer cooking on furan in convenience foods. *Food Additives and Contaminants* **25**: 25-31.

Santonicola S., Mercogliano R. (2016) Occurence and production of furan in commercial foods. *Italian Journal of Food Science* **28**: 155-177.

Seok Y. J., Her J. Y., Kim Y. G., Kim M. Y., Jeong S. Y., Kim M. K., Lee J. Y., Kim C. I., Yoon H. J., Lee K. G. (2015) Furan in thermally processed foods - a review. *Toxicological Research* **31**: 241-253.

Shen M. Y., Liu Q., Jiang Y. J., Nie S. P., Zhang Y. N., Xie J. H., Wang S. N., Zhu F., Xie M. Y. (2015) Influences of Operating Parameters on the Formation of Furan During Heating Based on Models of Polyunsaturated Fatty Acids. *Journal of Food Science* **80**: 1432-1437.

Stadler R. H. (2012) Heat-generated toxicants in foods: acrylamide, MCPD esters and furan. U: Chemical Contaminants and residues in Food, Schrenk D., ur., Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, str. 201-232.

Van Lancker F., Adams A., Owczarek A., De Meuleaner B., De Kimpe N. (2009) Impact of various food ingredients on the retention of furan in foods. *Molecular Nutrition and Food Research* **53**: 1505-1511.

Van Lancker F., Adams A., Owczarek-Fendor A., De Meuleaner B., De Kimpe N. (2011) Mechanistic insights into furan formation in Maillard model systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **59**: 229-235.

Weenen H. (1998) Reactive intermediates and carbohydrate fragmentation in Maillard chemistry. *Food Chemistry* **62**: 39–401.

Izjava o izvornosti

Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristila drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Erika Dobroslavić